

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013074 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 29/10 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007870
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2003 (18.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 34 016.1 26. Juli 2002 (26.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARTINI, Alexander [DE/DE]; Ladenburgerstr. 20, 69120 Heidelberg (DE). SIRCH, Tilman [DE/DE]; Limburgstr. 18, 67105 Schifferstadt (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). DERNBACH, Matthias [DE/DE]; Im Reigart 12, 69221 Dossenheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR INCREASING YIELD IN THE PRODUCTION OF POLYVALENT ALCOHOLS BY SPLITTING
BY-PRODUCTS CONTAINING ACETAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUSBEUTERHÖHUNG BEI DER HERSTELLUNG VON MEHRWERTIGEN ALKOHOLEN DURCH SPALTUNG ACETALHALTIGER NEBENPRODUKTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for increasing yield in the production of polyvalent alcohols, especially trimethylolpropane, obtained by condensing formaldehyde with a higher aldehyde. According to the inventive method, acid treatment is carried out on a mixture (high-boiling fraction) that is obtained by reprocessing, contains derivatives of said alcohols and has a higher boiling point than the respective alcohol, and the polyvalent alcohol is recovered from the acid-treated high-boiling fraction. The inventive method is characterised in that the water content of the high-boiling fraction amounts to between 20 and 90 wt. % in relation to the entire mixture of the high-boiling fraction and water.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Ausbeuterhöhung bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Trimethylolpropan, durch Säurebehandlung eines durch Aufarbeitung erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden und höher als der jeweilige Alkohol siedenden Gemischs (Hochsiederfraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus der säurebehandelten Hochsiederfraktion, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Hochsiederfraktion 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, beträgt.

WO 2004/013074 A1

Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von mehrwertigen Alkoholen durch Spaltung acetalhaltiger Nebenprodukte

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Alkoholen durch Zersetzung von bei der Herstellung gebildeten Acetalen in einer durch Aufarbeitung erhaltenen Hochsiederfraktion mit einem Wassergehalt von 20 bis 90 Gew.-% durch Säurebehandlung.

Mehrwertige Alkohole werden in großem Maßstab durch Kondensation von Formaldehyd mit höheren, CH-aciden Aldehyden oder mit Wasser und Acrolein bzw. 2-Alkylacroleinen erhalten. Dabei unterscheidet man bei dieser Reaktion zwischen zwei prinzipiellen Durchführungsvarianten.

Zum einen ist dies das sogenannte Cannizzaro-Verfahren, das wiederum unterteilt wird in das anorganische und das organische Cannizzaro-Verfahren. Bei der anorganischen Variante setzt man einen Überschuß an Formaldehyd mit dem entsprechenden Alkanal in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen einer anorganischen Base wie NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ um. Das in der ersten Stufe gebildete Methyloalkanal reagiert in der zweiten Stufe mit dem überschüssigen Formaldehyd in einer Disproportionierungsreaktion zum mehrwertigen Alkohol und dem Formiat der entsprechenden Base, also etwa zu Natrium- oder Kalziumformiat. Der Anfall dieser Salze stellte einen Nachteil dar, da sie schwierig vom Reaktionsprodukt abzutrennen sind, und außerdem ein Äquivalent Formaldehyd verloren geht.

Bei dem organischen Cannizzaro-Verfahren wird anstelle einer anorganischen Base ein tertiäres Alkylamin eingesetzt. Es fällt als unerwünschtes Nebenprodukt Trialkylammoniumformiat an. Somit geht auch hier ein Äquivalent des Formaldehyds verloren.

Die Nachteile des Cannizzaro-Verfahrens werden bei dem sogenannten Hydrierverfahren vermieden. Dabei bringt man Formaldehyd mit dem entsprechenden Aldehyd in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Amins zur Reaktion. Damit wird erreicht, daß die Reaktion auf der Stufe des alkylolierten Aldehyds anhält. Nach Abtrennung des Formaldehyds wird das Reaktionsgemisch, das neben dem erwähnten alkylolierten Aldehyd noch geringe Mengen des entsprechenden mehrwertigen Alkohols und von Acetalen der gebildeten Alkohole

enthält, einer Hydrierung unterworfen, bei der der gewünschte mehrwertige Alkohol erhalten wird.

- Ein besonders effektives Verfahren zur Herstellung von durch
- 5 Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd erhältlichen Alkoholen wird dabei in der WO 98/28253 beschrieben. Hohe Ausbeuten, verbunden mit den Anfallen geringer Mengen an Koppelprodukten, werden mit diesem Verfahren ermöglicht. Es wird dabei so verfahren, daß der höhere Aldehyd mit der 2- bis 8-fachen Menge Formaldehyd
- 10 in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt wird, und man das so erhaltene Reaktionsgemisch in zwei Lösungen auftrennt, wobei eine Lösung das erwähnte vollständig methylierte Alkanal und die andere Lösung nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aufweist. Diese letzte Lösung wird in die Reaktion zurückgeführt. Die Auftrennung
- 15 erfolgt durch Destillation oder einfaches Abtrennen der wässrigen von der organischen Phase. Die das Produkt enthaltende Lösung wird einer katalytischen und/oder thermischen Behandlung unterworfen, um nicht-vollständig alkylolierte Alkanale in die gewünschten vollständig methylierten Verbindungen zu überführen.
- 20 Hierbei entstandenes Nebenprodukt wird durch Destillation abgetrennt, und der so erhaltene Sumpf wird der katalytischen Hydrierung, die zu den mehrwertigen Alkoholen führt, unterworfen.

- Beispiele für wichtige, mit den beschriebenen Verfahren herge-
- 25 stellte Alkohole sind Neopentylglycol, Pentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolbutan und insbesondere Trimethylolpropan (TMP).

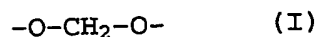
- Sowohl nach dem Cannizzaro- als auch nach dem Hydrierverfahren
- 30 dargestellte Alkohole müssen destillativ von Komponenten befreit werden, die leichter flüchtig sind (sogenannte Leichtsieder) bzw. schwerer flüchtig sind als dieser (sogenannte Hochsieder) als auch von im Bereich des Alkohols siedenden Komponenten (sogenannte Mittelsieder). Leichtsieder sind dabei insbesondere Was-
- 35 ser, Methanol und bei Verwendung eines Amins als Katalysator das freie Amin.

- Bei den Hochsiedern und Mittelsiedern handelt es sich oft um Verbindungen, die Derivate des hergestellten mehrwertigen Alkohols
- 40 sind und aus diesem durch Reaktion mit beispielsweise Formaldehyd, Methanol oder auch einem im Verlauf des Verfahrens anfallenden Aldehyd oder Alkohol entstanden sind.

- Für die Anwendung des mehrwertigen Alkohols ist insbesondere ein
- 45 niedriger Gehalt des Alkohols an formaldehydhaltigen Acetalen von Bedeutung.

Unter formaldehydhaltigen Acetalen werden dabei alle Verbindungen verstanden, die sich von Formaldehyd ableiten und das Strukturelement

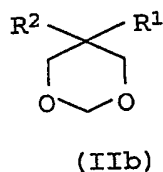
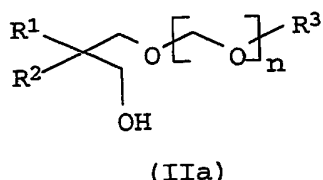
5



aufweisen und auch als Formale bezeichnet werden können.

Bei der Herstellung mehrwertiger Alkohole treten formaldehydhaltige Acetale der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)

15



auf, in denen

- 20 R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkyl, Carboxyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkyl und C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkyl,
- 25 R^3 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_8 -, besonders bevorzugt C_1 - bis C_5 -Alkyl, oder C_1 - bis C_{10} -Hydroxyalkyl, bevorzugt C_1 - bis C_8 -, besonders bevorzugt C_1 - bis C_5 -Alkyl, und
- 30 n eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt von 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 bis 2,

bedeuten und die Alkylreste jeweils verzweigt oder unverzweigt sein können.

35

Beispiele für R^1 und R^2 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, Hydroxymethyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder n-Butoxycarbonyl, bevorzugt Wasserstoff, Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl.

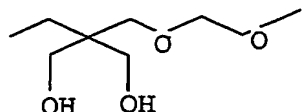
40

Beispiele für R^3 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethyl-3-hydroxypropyl, 2-Methyl-3-hydroxypropyl, 2,2-Bis(hydroxymethyl)butyl, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propyl, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl,

3-Hydroxypropyl, 3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)propyl oder 3-Hydroxy-2,2-bis(hydroxymethyl)propyl.

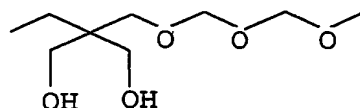
Typische formaldehydhaltige Acetale sind beispielsweise für den Fall der Synthese des dreiwertigen Alkohols Trimethylolpropan (TMP) aus Formaldehyd und n-Butyraldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen an Trialkylamin die nachfolgend genannten TMP-Formaldehyd-Methanol-Acetale (IIIa) und (IIIb), welche im Rohprodukt des Hydrierverfahrens zu 0,05 bis 10 Gew.-% enthalten sein können,

10



15

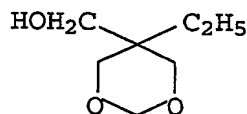
(IIIa)



(IIIb)

aber auch das lineare bis-TMP-Formal $[C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2O]_2CH_2$ (IV) und das cyclische TMP-Formal

20



(V).

Es ist offensichtlich, dass die Bildung dieser Einheiten des mehrwertigen Alkohols, insbesondere TMP-Einheiten, enthaltenden Acetale unerwünscht ist, da sie die Ausbeute an gewünschtem Produkt deutlich senken und zudem die Anwendungseigenschaften des Produktalkohols negativ beeinflussen. Um diese Nachteile zu vermeiden, ist es wünschenswert, die formaldehydhaltigen Acetale zu spalten und die TMP-Einheiten zurückzugewinnen. Dabei werden in der Literatur verschiedene Verfahren offenbart, um dieses zu erreichen.

In US 6 096 905 ist ein Verfahren offenbart, bei dem eine durch das Cannizarro-Verfahren erhaltene, das lineare bis-TMP-Formal oder das lineare bis-Trimethylolethanformal enthaltende Zusammensetzung mit einem stark sauren Katalysator bei 30 bis 300°C 1/2 bis 8 Stunden lang behandelt wird. Die behandelte Zusammensetzung soll nicht mehr als 15 Gew.-% Wasser enthalten. Der Zusatz eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Kohlenwasserstoffs wird empfohlen, um den Wassergehalt niedrig zu halten.

Aus DD-A 287 251 ist die Rückgewinnung von Trimethylolpropan aus schwerer als Trimethylolpropan flüchtigen Nebenprodukten durch Säurespaltung bekannt. Die beschriebene Herstellung des Trimethylolpropans erfolgt nach dem Cannizarro-Verfahren. Für die Säure-

respaltung wird daher ein Maximalgehalt an Alkali bzw. Erdalkali-
verbindungen von 0,05 kg/kg angegeben. Wie schon in US 6 096 905
wird auch in der DD-A 287 251 die Wasserkonzentration bei der
Säurespaltung der hochsiedenden Nebenprodukte als kritische Größe
5 für den Umsatz angesehen. In der DD 287 251 wird ein möglichst
geringer Wassergehalt, maximal jedoch 0,05 kg/kg, empfohlen.

Nachteilig an beiden aus dem Stand der Technik bekannten Verfah-
ren ist es, dass das stark saure Medium zu Nebenreaktionen führen
10 kann, welche Eigenschaften des gewünschten mehrwertigen Alkohols,
wie die Farbzahl nachteilig beeinflussen können.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe ist da-
her, die Bereitstellung eines Verfahrens, das es erlaubt, die
15 Ausbeuteverluste bei der Herstellung mehrwertiger Alkohole, ins-
besondere TMP, bevorzugt nach dem Hydrierverfahren, durch die
Bildung hochsiedender TMP-haltiger Nebenprodukte zu verringern.
Das Verfahren soll effektiv und nicht aufwendig sein, gleichzei-
tig jedoch die Ausbeute an mehrwertigem Alkohol so verbessern,
20 dass sich ein Einsatz insbesondere beim Hydrierverfahren lohnt.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Ausbeuteerhöhung
bei der Herstellung von durch Kondensation von Formaldehyd mit
einem höheren Aldehyd erhaltenen mehrwertigen Alkoholen, ins-
25 besondere Trimethylolpropan, durch Säurebehandlung eines durch
Aufarbeitung erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden
und höher als der jeweilige Alkohol siedenden Gemischs (Hoch-
siederfraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus
der säurebehandelten Hochsiederfraktion, wobei der Wassergehalt
30 der Hochsiederfraktion 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis
80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 75 Gew.-%, bezogen
auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, beträgt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei hohen Wasser-
35 gehalten der die Hochsieder enthaltenden Fraktion eine effektive
Zersetzung des jeweiligen hochsiedenden Derivats und somit eine
deutliche Ausbeuteerhöhung erreicht werden kann. Durch dieses
einfache Verfahren ergibt sich eine Ausbeutesteigerung, die bis
zu mehreren Prozent betragen kann.

40

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Synthese der mehr-
wertigen Alkohole sowohl nach dem Cannizarro als auch nach dem
Hydrierverfahren erfolgt sein.

45 Das durch das Cannizarro-Verfahren erhaltene Synthesegemisch wird
üblicherweise aufgearbeitet, in dem zunächst die als Katalysator
dienende anorganische oder organische Base wie NaOH, Ca(OH)₂ oder

tertiäres Alkylamin neutralisiert und überschüssiger Aldehyd abgetrennt wird. Anschließend wird der mehrwertige Alkohol vom Formiat der anorganischen oder organischen Base und vom Wasser getrennt (Leichtsieder). Das gewonnene den mehrwertigen Alkohol
5 enthaltende Rohprodukt weist neben Verbindungen der als Katalysator verwendeten Base wie zum Beispiel Salze wie Formiate, Nebenprodukte wie Acetale und Ester und andere höher als der mehrwertige Alkohol siedende Verbindungen auf. Diese Nebenprodukte werden üblicherweise durch Destillation vom Hauptprodukt ge-
10 trennt, wobei eine schwerer als der mehrwertige Alkohol siedende Fraktion (Hochsiederfraktion) und eine leichter flüchtige Fraktion (Mittelsieder) erhalten wird. Aus dieser durch die an sich bekannte Aufarbeitung erhaltenen Hochsiederfraktionen, die schwerer als der mehrwertige Alkohol siedende Verbindungen wie die
15 vorstehend genannten formaldehydhaltigen Acetale der allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) enthält, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren schonend und effektiv die gebundenen Einheiten des mehrwertigen Alkohols zurückgewonnen.

20 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auf aus Synthesegemischen des Hydrierverfahrens durch Aufarbeitung erhaltene Hochsiederfraktionen angewendet. Der mehrwertige Alkohol wird beim Hydrierverfahren durch Aldolisierung von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines
25 tertiären Amins und Hydrieren der so erhaltenen Mono- oder Polymethylolalkanole, vorzugsweise von Dimethylolbutanol zu Trimethylolpropan, hergestellt wie in der Literatur beschrieben.

Beispiele verschiedener Verfahrensvarianten finden sich dabei in
30 den Anmeldungen DE-A-25 07 461, DE-A-27 02 582 und DE-A-28 13 201, die bereits oben zitiert wurden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Ausbeuteerhöhung bei Synthesegemischen, die nach dem in der WO 98/28253 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Eine kurze Beschreibung dieses Ver-
35 fahrens findet sich weiter oben. Die Aufarbeitung erfolgt dann in üblicher Weise, wie in der Literatur beschrieben, generell durch Abtrennen von Wasser und anschließender Destillation. Die Hochsiederfraktion kann bei der Aufarbeitung vom Produkt und Mittelsiedern abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. In
40 einer separaten Stufe wird dann mit der Hochsiederfraktion das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt und der durch Zersetzen der Hochsieder erhaltene Produktalkohol abdestilliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausbeuteerhöhung lässt sich
45 besonders gut durchführen mit einer durch das in DE-A 199 63 435 beschriebene Verfahren erhaltene Hochsiederfraktion. Die Offenba-

rung der genannten Anmeldung ist durch Referenz in die vorliegende Anmeldung einbezogen.

Bei dem in DE-A 199 63 435 offenbarten Verfahren wird durch Hydrierung von Mono- oder Polymethylolalkanolen erhaltener mehrwertiger Alkohol, insbesondere aus 2,2-Dimethylolbutanol erhaltenes Trimethylolpropan (TMP), destillativ aufgearbeitet, wobei in der ersten Stufe von dem nach der Hydrierung erhaltenen Rohprodukt Wasser und andere Leichtsieder wie Methanol, Trialkylamin, Trialkylammoniumformiat durch Destillation abgetrennt werden.

Von dem in der ersten Stufe als Sumpfprodukt gewonnenen Gemisch, enthaltend den mehrwertigen Alkohol, insbesondere TMP, Hochsieder und einen Teil leichter als der mehrwertige Alkohol siedende Verbindungen wie zum Beispiel TMP-Formiat, Ethylpropandiol, cyclisches TMP-Formal (im folgenden Mittelsieder genannt) werden, die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols, insbesondere TMP, und die Mittelsieder destillativ von den Hochsiedern getrennt. Die Hochsiederfraktion wird sodann im erfindungsgemäßen Verfahren mit Säure behandelt.

Aus der die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols und die Mittelsieder enthaltenden Fraktion wird unter Abtrennen der Mittelsieder der reine mehrwertige Alkohol gewonnen, der fakultativ einer weiteren Reindestillation zum Gewinnen von mehrwertigen Alkohol mit niedriger Farbzahl unterworfen werden kann.

Aus der Hochsiederfraktion kann nach der erfindungsgemäßen Säurebehandlung der Produktalkohol, bevorzugt durch Destillation, zurückgewonnen werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird die säurebehandelte Hochsiederfraktionen jedoch direkt ganz oder teilweise in die Hydrierstufe des Hydrierverfahren, d.h. in die Hydrierung der Mono- oder Polymethylolalkanole zum mehrwertigen Alkohol, insbesondere des Dimethylolbutanals zum TMP, zurückgeführt. Bei teilweiser Rückführung der säurebehandelten Hochsiederfraktion werden aus dieser vor Rückführung hochsiedende Nebenprodukte über eine destillative Trenneinrichtung oder einen Phasenscheider abgetrennt. Die abgetrennten Nebenprodukte können beispielsweise verbrannt oder anderweitig entsorgt werden.

Diese Verfahrensweise bietet gegenüber der direkten Abtrennung des Produktalkohols aus der säurebehandelten Hochsiederfraktion den Vorteil, dass die Rückbildung hochsiedender Acetale durch Umacetalisierung durch die Hydrierung entstandener Aldehyde ver-

mieden wird und dadurch Ausbeuteerhöhungen im Bereich von mehreren Prozent möglich werden.

In einer besonderen Ausführungsform kann weiterhin die von der
5 Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols abgetrennte Mittelsiederfraktion ganz oder teilweise zurückgeführt und mit der Hochsiederfraktion vermischt der Säurebehandlung unterzogen werden. Diese Vermischung mit der Mittelsiederfraktion führt zu einer weiteren Ausbeutesteigerung durch die Spaltung mittelsiedender
10 Acetale. Es wäre auch möglich, die Mittelsiederfraktion anstelle der Hochsiederfraktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandeln. Erfindungsgemäß wurde jedoch festgestellt, dass die Behandlung der Hochsiederfraktion für sich oder vermischt mit den Mittelsiedern vorteilhaft ist.

15

Erfindungsgemäß wurde erkannt, das Wassergehalte der Hochsiederfraktion von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 75 Gew.-%, eine besonders effektive Rückgewinnung von mehrwertigem Alkohol, insbesondere TMP aus der Hochsiederfraktion ermöglicht. Die Einstellung der erfindungsgemäßen Wassergehalte erfolgt durch Wasserzugabe.

20

Die Menge an Säure, die nach der vorliegenden Erfindung zur Zersetzung der Hochsieder dem Gemisch zugegeben wird, beträgt
25 erfindungsgemäß 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser, oder das Gemisch aus Hochsiederfraktion und Mittelsiederfraktion und Wasser, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%.

30 Als Säuren können erfindungsgemäß C₁- bis C₁₂-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 2-Ethylhexansäure und Milchsäure, C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, Sulfonsäuren, Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und
35 schwefelige Säure, saure Gase in gasförmiger oder wässriger Form wie Kohlendioxid oder Schwefeldioxid oder saure Ionentauscher. Bevorzugt werden Ameisensäure und Phosphorsäure verwendet. Es ist besonders bevorzugt Ameisensäure zu verwenden.

40 Es wurde erfindungsgemäß erkannt, dass Ameisensäure besonders geeignet ist. Dies ist überraschend, da Ameisensäure im Gegensatz zu den Mineralsäure TMP-Ester bildet und diese TMP-Formiate nur schwer von mehrwertigen Alkohol zu trennen sind.

45 Insbesondere in der weiter oben beschrieben besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren, in der die säurebehandelte Hochsiederfraktion ganz oder teilweise, vorzugsweise

- ganz, in die Hydrierung rückgeführt wird, können die Vorteile der Ameisensäure ausgeschöpft werden, denn die im Hydrierverfahren zur Herstellung mehrwertiger Alkohole bevorzugt verwendeten Hydrierkatalysatoren sind in der Lage Formiate zu spalten. Derartige Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise in der DE 101 52 527.7 "Verfahren zur Zersetzung von Ammoniumformiaten in polyolhaltigen Reaktionsgemischen" offenbart, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.
- 10 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Hydrierung in Gegenwart des aus der DE-A 198 09 418, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannten Katalysators, der einen anorganischen Träger, der TiO_2 enthält, und als Aktivkomponente Kupfer oder ein Gemisch aus Kupfer mit mindestens einem der
- 15 Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Aluminium, Cer, einem Edelmetall und einem Metall der VIII. Nebengruppe, umfasst und dessen spezifische Kupferoberfläche maximal $10 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt, durchgeführt. Diese Katalysatoren weisen bevorzugt als Träger TiO_2 oder eine Mischung aus TiO_2 und Al_2O_3 oder eine Mischung aus TiO_2 und ZrO_2 oder eine Mischung aus TiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 auf, besonders bevorzugt wird TiO_2 verwendet. Bei der Herstellung dieses Katalysators gemäß DE-A 19809418 kann metallisches Cu-Pulver als weiteres Additiv während der Tablettierung zugesetzt werden, dass die Kupferoberfläche maximal $10 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
- 25 Die erfindungsgemäße Säurebehandlung der Hochsiederfraktion findet statt bei Temperaturen von 30 bis 180°C , bevorzugt 80 bis 120°C . Dabei werden auf die Hochsiederfraktion bezogene Verweilzeiten gewählt, die von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise von 1
- 30 bis 6 Stunden, reichen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht ausgeprägt druckabhängig. Die Zersetzung kann im Vakuum, unter Normaldruck oder auch unter Anlegen eines äußeren Drucks durchgeführt werden, bevorzugt unter Normaldruck oder unter dem Eigendruck des Systems. Dabei kann ohne Inertgasatmosphäre, oder mit einer solchen, wie beispielsweise einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre, gearbeitet werden.
- 40 Das Verfahren ist auf alle mehrwertigen Alkohole anwendbar, die durch Kondensation von Formaldehyd mit höheren Aldehyden unter Zugabe katalytischer Mengen Trialkylamin und nachfolgender Hydrierung hergestellt werden können. Geeignete höhere Aldehyde sind praktisch alle Alkanale mit einem aciden Wasserstoffatom in
- 45 α -Stellung zur Carbonylgruppe. Es können aliphatische Aldehyde mit 2 bis 24 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet werden, die geradkettig oder verzweigt sein oder auch alicyclische Grup-

pen enthalten können. Ebenso sind araliphatische Aldehyde als Ausgangsstoffe geeignet, vorausgesetzt daß sie eine Methylen-
gruppen in α -Stellung zur Carbonylgruppe enthalten. Im allge-
meinen werden Aralkylaldehyde mit 8 bis 24 C-Atomen, vorzugs-
5 weise mit 8 bis 12 C-Atomen als Ausgangsmaterialien verwendet,
beispielsweise Phenylacetaldehyd. Bevorzugt werden aliphatische
Aldehyde mit 2 bis 12 C-Atomen, beispielsweise 3-Ethyl-, 3-n-Pro-
pyl-, 3-Isopropyl-, 3-n-Butyl-, 3-Isobutyl-, 3-sek.-Butyl-,
3-tert.-Butyl-butanal sowie entsprechende n-pentanale, -n-hexa-
10 nale, -n-heptanale; 4-Ethyl-, 4-n-Propyl-, 4-Isopropyl-, 4-n-Bu-
tyl-, 4-Isobutyl-, 4-sek.-Butyl-, 4-tert.-Butyl-pentanale, -n-he-
xanale, -n-heptanale; 5-Ethyl-, 5-n-Propyl-, 5-Isopropyl-, 5-n-
Butyl-, 5-Isobutyl-, 5-sek.-Butyl-, 5-tert.-Butyl-n-hexanale,
-n-heptanale; 3-Methyl-hexanal, 3-Methyl-heptanal; 4-Methyl-pen-
15 tanal, 4-Methyl-heptanal, 5-Methyl-hexanal, 5-Methylheptanal;
3,3,5-Trimethyl-n-pentyl-, 3,3-Diethyl-pen-tyl-, 4,4-Diethylpen-
tyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3-Dimethyl-n-pentyl-,
5,5-Dimethylheptyl-, 3,3-Dimethylheptyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl,
3,4-Dimethylheptyl-, 3,5-Dimethylheptyl-, 4,4-Dimethylheptyl-,
20 3,3-Diethylhexyl-, 4,4-Dimethylhexyl-, 4,5-Dimethylhexyl-,
3,4-Dimethylhexyl-, 3,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-,
3,4-Diethylhexyl-, 3-Methyl-4-ethylpentyl, 3-Methyl-4-ethyl-
hexyl-, 3,3,4-Trimethylpentyl-, 3,4,4-Trimethylpentyl-,
3,3,4-Trimethylhexyl-, 3,4,4-Trimethylhexyl-, 3,3,4,4,-Tetrame-
25 thylpentylaldehyd; insbesondere C₂ bis C₁₂-n.-Alkanale.

Besonders bevorzugte mehrwertige Alkohole im Rahmen der vorlie-
genden Erfindung sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Tri-
methylolbutan, Neopentylglykol und Pentaerythrit. Der meist be-
30 vorzugte Alkohol ist Trimethylolpropan.

Die Erfindung wird jetzt in den nachfolgenden Beispielen
erläutert.

35

40

45

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Roh-TMP

5 Roh-TMP wurde wie folgt dargestellt:

Eine Apparatur bestehend aus zwei beheizbaren, durch Überlaufrohre miteinander verbundenen Rührkesseln mit einem Fassungsvermögen von insgesamt 72 l wurde mit frischer, wässriger Form-

10 aldehydlösung (4300 g/h in Form der 40 5igen wäßrigen Lösung und n-Butyraldehyd (1800 g/h) und mit frischem Trimethylamin als Katalysator (130 g/h) in Form der 45 %igen wäßrigen Lösung kontinuierlich beschickt. Der Reaktoren wurden dabei auf 40°C temperiert.

15

Der Austrag wurde direkt in den oberen Teil eines Fallfilmverdampfers mit aufgesetzter Kolonne geleitet und dort bei normalem Druck destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, im wesentlichen enthaltend n-Butyraldehyd, Ethylacrolein, Formaldehyd,

20 Wasser und Trimethylamin, und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt.

Das Kopfprodukt wurde kontinuierlich kondensiert und in die oben beschriebenen Reaktoren zurückgeführt.

25

Das hochsiedende Sumpfprodukt aus dem Verdampfer (ca. 33,5 kg/h) wurde kontinuierlich mit frischem Trimethylamin-Katalysator (50 g/h, in Form der 45 %igen wäßrigen Lösung) versetzt und in einen beheizbaren, mit Füllkörpern versehenen Rohrreaktor mit einem

30 Leervolumen von 12 l geführt. Der Reaktor war dabei auf 40°C temperiert.

Der Austrag des Nachreaktors wurde kontinuierlich in den oberen Teil einer weiteren Destillationseinrichtung, der Formaldehydabtrennung, gegeben und dort destillativ in ein leichtsiedendes Kopfprodukt, im wesentlichen enthaltend Ethylacrolein, Formaldehyd, Wasser und Trimethylamin, und ein hochsiedendes Sumpfprodukt aufgetrennt. Das leichtsiedende Kopfprodukt (27 kg/h) wurde kontinuierlich kondensiert und in den ersten Rührkessel zurückgeleitet, wohingegen das hochsiedende Sumpfprodukt gesammelt wurde.

35

40

Das so erhaltene Sumpfprodukt enthielt neben Wasser im wesentlichen Dimethylolbutyraldehyd, Formaldehyd und Spuren Monomethylol-

45 butyraldehyd. Es wurde dann einer kontinuierlichen Hydrierung unterworfen. Dazu wurde die Reaktionslösung bei 90 bar und 115°C in einem Hauptreaktor in Kreislauf-/Rieselfahrweise und einem nach-

12

geschalteten Nachreaktor in Kreislauffahrweise hydriert. Der Katalysator wurde analog der DE 198 09 418 hergestellt. Er enthielt 24% CuO, 20% Cu und 46% TiO₂. Die verwendete Apparatur bestand aus einem 10 m langen beheizten Nachreaktor (Innendurchmesser: 25 mm). Der Kreislaufdurchsatz betrug 25 l/h Flüssigkeit, der Reaktorzulauf wurde auf 4 kg/h eingestellt. Dementsprechend wurden 4 kg/h Hydrier austrag erhalten.

Das nach der Hydrierung erhaltene Gemisch wurde entsprechend den Beispielen 2 und 3 der DE 199 63 435 beschriebenen Methode destillativ aufgearbeitet.

Hierbei wird das nach einer Wasserabtrennung erhaltene Gemisch in eine höher als TMP siedende Fraktion, hier Hochsiederfraktion genannt, und eine leichter als TMP siedende Fraktion aufgetrennt, hier als Mittelsieder bezeichnet.

Die so gewonnene Hochsiederfraktion setzt sich im wesentlichen aus folgenden Verbindungen zusammen: 45% TMP-DMB-Acetal, 10% li- neares bis-TMP-Formal (IV), 10-25% TMP und 20-35% unbekannte Hochsieder auf.

Die erhaltene Mittelsiederfraktion setzt sich im wesentlichen aus folgenden Verbindungen zusammen: 50% bestehen aus TMP und TMP-Formiat, 10% des cyclischen TMP-Formals (V), 5-10% TMP-Formaldehydacetale (IIa), 5% 2-Ethyl-Propandiol und ca. 20% sind unbekannte Mittelsieder.

Beispiele 2 bis 11

30

Alle Versuche bis 100°C wurden in einer Rührapparatur bei Normaldruck unter Stickstoff durchgeführt. Versuche oberhalb von 100°C wurden in einem Autoclaven unter Stickstoffdruck (50 bar) durchgeführt.

35

Die Analytik erfolgte mit Hilfe von Gaschromatographie (GC) an einer DB5-Säule von J&W Scientific (30 m, 0,32 mm, 1µm), Injektor: 300°C, 90°C bei 15 K pro Minute. Die Detektion erfolgte mit FID.

40

Beispiele 2 bis 9

100 g Hochsiederfraktion, wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wurden mit der in der Tabelle 1 beschriebenen Menge an Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Bei Temperaturen oberhalb 100°C wurde die Reaktion im Autoclaven durchgeführt. Die

13

pH-Werte lagen bei allen Versuchen zwischen 2 und 3. Die Zunahmen an Dimethylolbutanol (DMB) beziehungsweise Trimethylolpropan (TMP) wurden gaschromatographisch bestimmt und sind, bezogen auf einen Vergleich mit gleicher Wassermenge ohne Säure bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, als Ausbeutezunahme in GC-Flächenprozent (GC-Fl.-%) angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

| Nr. | Temp. | Vers.Dauer | Wassermenge | | HCOOH-Menge | Zunahme an DMB | Zunahme an TMP |
|-----|-------|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | [°C] | [h] | [g] | [Gew.-%] ¹ | [Gew.-%] ¹ | [GC Fl.-%] | [GC Fl.-%] |
| 2 | 80 | 6 | 0 | 0 | 5,0 | 0 | -3,3 |
| 3 | 120 | 4 | 0 | 0 | 5,0 | 0 | -6,4 |
| 4 | 100 | 6 | 100 | 50 | 10,0 | 3,4 | 7,3 |
| 5 | 100 | 6 | 100 | 50 | 2,5 | 4,1 | 18,9 |
| 6 | 100 | 6 | 30 | 23 | 2,5 | 2,6 | 5,5 |
| 7 | 100 | 6 | 70 | 41 | 2,5 | 3,6 | 15,8 |
| 8 | 100 | 6 | 300 | 75 | 1,0 | 9,4 | 31,8 |
| 9 | 100 | 6 | 500 | 83 | 1,0 | 5,3 | 36,3 |

¹ Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

Beispiel 10

100 g Mittelsiederfraktion, wie in Beispiel 1 erhalten, wurden mit der in der Tabelle beschriebenen Menge an Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Die Auswertung mit GC-Analytik zeigt den Anstieg an Trimethylolpropan (TMP) und 2,2'-Dimethylolbutanal (DMB). Der pH-Wert lag bei 2,4. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Nr. | Temp. | Vers.Dauer | Wassermenge | | HCOOH-Menge | Zunahme an DMB | Zunahme an TMP |
|-----|-------|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | [°C] | [h] | [g] | [Gew.-%] ¹ | [Gew.-%] ¹ | [GC Fl.-%] | [GC Fl.-%] |
| 10 | 100 | 6 | 100 | 50 | 1,0 | 0 | 25,9 |

¹ Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

Beispiel 11

50 g Hochsiederfraktion wurden mit 50 g Mittelsiederfraktion, jeweils erhalten wie in Beispiel 1 beschrieben, gemischt. Das Gemisch wurde mit der in der Tabelle 3 beschriebenen Menge an Wasser und Ameisensäure versetzt und auf die angegebene Temperatur unter Rühren und Schutzgas erhitzt. Die Auswertung mit GC-Analytik zeigt den Anstieg an Trimethylolpropan (TMP) und 2,2'-Dimethylolbutanal (DMB). Der pH-Wert liegt bei 2,1.

10

Tabelle 3

| Nr. | Temp. | Vers.Dauer | Wassermenge | | HCOOH-Menge | Zunahme an DMB | Zunahme an TMP |
|-----|-------|------------|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | [°C] | [h] | [g] | [Gew.-%] ¹ | [Gew.-%] ¹ | [GC Fl.-%] | [GC Fl.-%] |
| 11 | 100 | 6 | 300 | 75 | 1,0 | 3,9 | 15,1 |

¹ Gew.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion und Wasser

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbeuteerhöhung bei der Herstellung von durch
5 Kondensation von Formaldehyd mit einem höheren Aldehyd
erhaltenen mehrwertigen Alkoholen, insbesondere Trimethylol-
propan, durch Säurebehandlung eines durch Aufarbeitung
erhaltenen, Derivate dieser Alkohole enthaltenden und höher
als der jeweilige Alkohol siedenden Gemischs (Hochsieder-
10 fraktion) und Rückgewinnung des mehrwertigen Alkohols aus der
säurebehandelten Hochsiederfraktion, dadurch gekennzeichnet,
dass der Wassergehalt der Hochsiederfraktion 20 bis 90
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion
und Wasser, beträgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
mehrwertige Alkohol durch Aldolisierung von Formaldehyd mit
einem höheren Aldehyd in Gegenwart katalytischer Mengen eines
tertiären Amins und Hydrieren der so erhaltenen Mono- oder
20 Polymethylolalkanale, vorzugsweise von Dimethylolbutanal zu
Trimethylolpropan, hergestellt wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es
folgende Schritte aufweist:
- 25 a) destillative Abtrennung der leichter als der mehrwertige
Alkohol siedenden Komponenten vom Rohprodukt der Hydrie-
rung der Mono- oder Polymethylolalkanale
- 30 b) Auftrennung des erhaltenen Sumpfprodukts in einer zweiten
Destillationsstufe in eine Hochsiederfraktion und eine
die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols enthaltende
Fraktion
- 35 c) Säurebehandlung der Hochsiederfraktion
- d) Destillation der die Hauptmenge des mehrwertigen Alkohols
enthaltenden Fraktion unter Abtrennen der leichter flüch-
tigen Verbindungen (Mittelsiederfraktion) und Gewinnen
40 von reinem mehrwertigen Alkohol

dadurch gekennzeichnet, dass die mit säurebehandelte Hoch-
siederfraktion in die Hydrierung der Mono- oder Polymethyl-
olalkane zum mehrwertigen Alkohol zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Destillation aus der die Hauptmenge der mehrwertigen Alkohols enthaltenden Fraktion abgetrennte Mittelsiederfraktion vor der Säurebehandlung ganz oder teilweise mit der
5 Hochsiederfraktion vermischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurekonzentration von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Hochsiederfraktion
10 oder dem Gemisch aus Hochsiederfraktion und Mittelsiederfraktion und Wasser, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus C₁- bis C₁₂-
15 Carbonsäuren, C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Mineralsäuren, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und sauren Ionenaustauschern.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ameisensäure verwendet wird.
20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrwertigen Alkohole ausgewählt sind aus der Gruppe Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.
25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Trimethylolpropan ist.
30

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/07870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 1 178 030 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 6 February 2002 (2002-02-06) claim 1; examples 1,3 | 1-9 |
| A | US 6 096 905 A (MARKS TOBIN J ET AL) 1 August 2000 (2000-08-01) cited in the application claim 1 | 1-9 |
| A | GB 1 291 335 A (KOEI CHEMICAL CORP) 4 October 1972 (1972-10-04) claim 1 | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2003

Date of mailing of the international search report

27/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/07870

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|--|---------------------|
| EP 1178030 | A | 06-02-2002 | JP | 2002047230 A | | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047232 A | | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047234 A | | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047235 A | | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047224 A | | 12-02-2002 |
| | | | EP | 1178030 A2 | | 06-02-2002 |
| | | | US | 2002033325 A1 | | 21-03-2002 |
| <hr/> | | | | | | |
| US 6096905 | A | 01-08-2000 | AU | 762408 B2 | | 26-06-2003 |
| | | | AU | 5168300 A | | 18-12-2000 |
| | | | BR | 0010837 A | | 05-03-2002 |
| | | | CA | 2373974 A1 | | 07-12-2000 |
| | | | CN | 1353682 T | | 12-06-2002 |
| | | | CZ | 20014303 A3 | | 15-05-2002 |
| | | | EP | 1181263 A1 | | 27-02-2002 |
| | | | HU | 0201517 A2 | | 28-08-2002 |
| | | | JP | 2003500463 T | | 07-01-2003 |
| | | | NO | 20015861 A | | 30-11-2001 |
| | | | NZ | 515480 A | | 29-08-2003 |
| | | | WO | 0073250 A1 | | 07-12-2000 |
| | | | US | 6316679 B1 | | 13-11-2001 |
| | | | ZA | 200109382 A | | 17-12-2002 |
| <hr/> | | | | | | |
| GB 1291335 | A | 04-10-1972 | JP | 49024044 B | | 20-06-1974 |
| | | | DE | 2058518 A1 | | 09-06-1971 |
| | | | NL | 7017225 A | | 02-06-1971 |
| | | | SE | 370540 B | | 21-10-1974 |
| | | | US | 3740322 A | | 19-06-1973 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 1 178 030 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 6. Februar 2002 (2002-02-06) Anspruch 1; Beispiele 1,3 | 1-9 |
| A | US 6 096 905 A (MARKS TOBIN J ET AL) 1. August 2000 (2000-08-01) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 | 1-9 |
| A | GB 1 291 335 A (KOEI CHEMICAL CORP) 4. Oktober 1972 (1972-10-04) Anspruch 1 | 1-9 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu der Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/07870

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| EP 1178030 | A | 06-02-2002 | JP | 2002047230 A | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047232 A | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047234 A | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047235 A | 12-02-2002 |
| | | | JP | 2002047224 A | 12-02-2002 |
| | | | EP | 1178030 A2 | 06-02-2002 |
| | | | US | 2002033325 A1 | 21-03-2002 |
| US 6096905 | A | 01-08-2000 | AU | 762408 B2 | 26-06-2003 |
| | | | AU | 5168300 A | 18-12-2000 |
| | | | BR | 0010837 A | 05-03-2002 |
| | | | CA | 2373974 A1 | 07-12-2000 |
| | | | CN | 1353682 T | 12-06-2002 |
| | | | CZ | 20014303 A3 | 15-05-2002 |
| | | | EP | 1181263 A1 | 27-02-2002 |
| | | | HU | 0201517 A2 | 28-08-2002 |
| | | | JP | 2003500463 T | 07-01-2003 |
| | | | NO | 20015861 A | 30-11-2001 |
| | | | NZ | 515480 A | 29-08-2003 |
| | | | WO | 0073250 A1 | 07-12-2000 |
| | | | US | 6316679 B1 | 13-11-2001 |
| | | | ZA | 200109382 A | 17-12-2002 |
| GB 1291335 | A | 04-10-1972 | JP | 49024044 B | 20-06-1974 |
| | | | DE | 2058518 A1 | 09-06-1971 |
| | | | NL | 7017225 A | 02-06-1971 |
| | | | SE | 370540 B | 21-10-1974 |
| | | | US | 3740322 A | 19-06-1973 |